

A8

METHOD AND COMPOSITION FOR PROTECTING AND ENHANCING THE SOLDERABILITY OF METALLIC SURFACES

Publication number: DE69012941 (T2)

Publication date: 1995-03-02

Inventor(s): KASPAUL ALFRED [US]

Applicant(s): HUGHES AIRCRAFT CO [US]

Classification:






- international: *B23K3/00; B05D3/02; B23K35/36; B23K35/363; C09K3/00; H05K3/28; H05K3/34; B23K3/00; B05D3/02; B23K; B23K35/36; B23K35/362; C09K3/00; H05K3/28; H05K3/34; (IPC1-7): B23K35/363*

- European: B23K35/36D; B23K35/36D2; B23K35/36D6; H05K3/28C

Application number: DE19906012941T 19900223

Priority number(s): US19890336178 19890411; WO1990US00876 19900223

Also published as:

 WO9011867 (A1)
 US4963401 (A)
 TR25823 (A)
 NO905310 (A)
 KR930006435 (B1)

more >>

Abstract not available for **DE 69012941 (T2)**

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

②7 EP 0 423 286 B1

⑩ DE 690 12 941 T 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 23 K 35/363

②1	Deutsches Aktenzeichen:	690 12 941.6
③6	PCT-Aktenzeichen:	PCT/US90/00876
③6	Europäisches Aktenzeichen:	90 906 556.7
②7	PCT-Veröffentlichungs-Nr.:	WO 90/11867
③6	PCT-Anmeldetag:	23. 2. 90
②7	Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung:	18. 10. 90
②7	Erstveröffentlichung durch das EPA:	24. 4. 91
②7	Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	28. 9. 94
④7	Veröffentlichungstag im Patentblatt:	2. 3. 95

③0 Unionspriorität: ②2 ③3 ③1

11.04.89 US 336178

⑦3 Patentinhaber:

Hughes Aircraft Co., Los Angeles, Calif., US

⑦4 Vertreter:

Kuhnen, R., Dipl.-Ing.; Wacker, P., Dipl.-Ing.
Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Fürniß, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Hübner, H., Dipl.-Ing.,
Rechtsanw.; Röß, W., Dipl.-Ing.Univ.; Kaiser, J.,
Dipl.-Chem.Univ.Dr.rer.nat.; Brandl, F., Dipl.-Phys.,
Pat.-Anwälte, 85354 Freising

⑥4 Benannte Vertragsstaaten:

BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, IT, LI, NL, SE

⑦2 Erfinder:

KASPAUL, Alfred, F., Malibu, CA 90265, US

⑥4 VERFAHREN UND MATERIAL ZUM SCHÜTZEN UND ZUM VERBESSERN DER LÖTBARKEIT VON
METALLISCHEN OBERFLÄCHEN.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 690 12 941 T 2

DE 690 12 941 T 2



Beschreibung

5

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

1. Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft im allgemeinen das
10 Löten metallischer Oberflächen. Insbesondere betrifft die
vorliegende Erfindung eine Beschichtung oder einen Film,
der die metallische Oberfläche während der Lagerung vor
Verunreinigung schützt und zur Verbesserung der Lötbarkeit
bei der Löttemperatur gleichzeitig für geeignetes
15 Verflüssigen (fluxing) der Oberfläche sorgt.

2. Beschreibung des Stands der Technik

Die Herstellung aktiver Schaltplatten erfordert ver-
20 schiedene Löt Schritte, die entweder mit der Hand ausgeführt
werden müssen, durch irgendwelche automatisierte Mittel
oder durch beides. Eine Grundvoraussetzung für gelungene
Lötverbindungen ist passendes Benetzen aller Paßteile, Lei-
tungen der Bestandteile oder irgendwelcher anderer Stücke,
25 die durch das Lötmedium befestigt werden sollen.

Der Löt Schritt erfordert geeignete Flußmittel, denn oh-
ne diese kann selbst auf scheinbar sauberen Oberflächen
keine zuverlässige elektrische und/oder mechanische Verbin-
30 dung hergestellt werden. Schaltplatten und Bestandteile,
sind, wie sie angeliefert werden, nicht unbedingt sauber
und können verschiedene Arten von Oberflächenverunreini-
gungen tragen. Nachfolgende Lagerung trägt im allgemeinen
zu diesen Verunreinigungen bei und verbessert die
35 Lötbarkeit nicht. Als Folge davon können manche
Bestandteile hinreichend gelötet werden, wenn sie vor dem
Lösen aktivierten Flußmitteln ausgesetzt werden, während



manche Oberflächen sogar nach Behandlung mit aktivierten Flußmitteln nicht gut lötbar sind.

Für einen zuverlässigen und wiederholbaren Lötschritt, besonders in automatisierten Produktionsabläufen, sind die folgenden Voraussetzungen absolut wesentlich: (1) saubere und lötbare Oberflächen, (2) passende Lötlegierungen, (3) geeignete Flußmittel, (4) reproduzierbare Wärmeeingaben und Anwendungszeit und (5) leichte Flußmittel/Rückstand-Entfernung. Man traf angemessene Lösungen für all diese Erfordernisse an, außer für das erste Erfordernis einer sauberen und lötbaren Oberfläche. Solange die metallischen Paßoberflächen sauber gehalten werden, können meistens zuverlässige Lötverbindungen hergestellt werden. Wenn die Oberfläche jedoch nicht ausreichend sauber ist, ergeben sich unzuverlässige Lötverbindungen. Außerdem benutzen herkömmlich verwendete Verfahren zur Reinigung von zu lötenden Oberflächen häufig Lösungsmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe, die eine schlechte Einwirkung auf die Umwelt haben.

Die Probleme mit den unzureichenden Lötverbindungen oder Anschlüssen beruhen im allgemeinen auf verunreinigten Oberflächen, die Stellen niedriger Energie darstellen. Die Haftungskräfte, die auf die Metall-Lötmittel-Grenzfläche wirken, müssen größer als die Kohäsionskräfte des entsprechenden Lötmittels sein. Ohne das wird das Lötmittel die Metalloberfläche nicht in geeigneter Weise benetzen, und schließlich ergibt sich eine oberflächlich akzeptable, aber schadhafte Lötverbindung. Um dieses Problem zu vermeiden, ist es wesentlich, daß die metallischen Oberflächen in der Anfangsphase des Lötstrittes sauber gehalten werden. Zusätzlich ist es wesentlich, daß in der Anfangsphase des Lötstrittes Oberflächen von hoher freier Energie vorliegen, so daß anschließende chemische Reaktion eine feste intermetallische Verbindung zwischen Metall und Lötmittel erzeugen wird.



- Die Prüfung ordentlicher Lötverbindungen zeigt, daß das Lötmedium eine strukturelle Veränderung vollzogen hat, während es mit den Metalloberflächen bindet. Es gibt eine gut definierte intermetallische Schicht zwischen der metallischen Oberfläche und dem Lötmedium. Zum Beispiel ist diese Schicht, wenn ein Blei-Zinn-Lötmedium auf einer Kupferoberfläche verwendet wird, eine feinkristalline Schicht, die hauptsächlich Cu_6Sn_5 umfaßt. Gleichzeitig wird mit dem Wachstum der intermetallischen Schicht die Benetzung verbessert und das Verbinden durch das Lötmedium schreitet mit viel höherer Geschwindigkeit fort. Die anfänglich feinkristalline, intermetallische Schicht kann nach verlängerter Wärmebehandlung grobkristallin werden, insbesondere während Wiederverarbeitung, und kann schließlich zu vorzeitigem Versagen der Bindung führen. Die alleinige Einführung geschmolzenen Lötmittels in einen schmalen Abstand zwischen zwei Metalloberflächen führt nicht notwendigerweise zur Benetzung beider Oberflächen. Das sich ergebende Verschmelzen oder die Bildung der intermetallischen Schicht, die eine Voraussetzung für ordentliche Haftung ist, wird oft durch Oberflächenverunreinigungen aufgehoben. Geschmolzenes Lötmedium wird nicht von sich aus die Verunreinigungen lösen oder verdrängen. Es ist daher wünschenswert, wirksame Verfahren und Mittel zur Aufbewahrung und zum Schutz von hochenergetischen metallischen Oberflächen vor und während des Lötprozesses zu entwickeln. Zusätzlich ist es, wo immer möglich, wünschenswert, die niedrigerenergetischen (verunreinigten) Oberflächen in hochenergetische Oberflächen zu verwandeln, um die Lötbarkeit zu verbessern.

- GB-A-1 050 444 legt ein Lötverfahren und eine Flußmittel-Zusammensetzung dafür offen, das ein filmbildendes Material umfaßt, ein Flußmittel, ein oberflächenaktives Mittel und ein flüssiges Vehikel, das, wenn als Flüssigkeit angewendet, unter Bildung eines anhaftenden, trockenen, nicht-klebrigen Films trocknet, der einen verhältnismäßig



hohen Schmelzpunkt hat, so daß der gesamte Film nicht schmilzt und sich nicht zersetzt, wenn sich der LötKolben vorbeibewegt.

- 5 US-A-2 715 616 legt eine selbstverflüssigende organische Beschichtung für einen Drahtstromleiter offen, die im wesentlichen Milchsäure, Mannit und ein Vinylchlorid-Vinylacetat-Polymer oder ein Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymer umfaßt, das einer Temperatur von 200 °C
10 standhält.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

- Gemäß der vorliegenden Erfindung wird eine Oberflächenbeschichtung oder ein Film auf metallische Oberflächen aufgetragen, um die Oberfläche vor Verunreinigung zu schützen und auch um die Lötbarkeit zu verbessern, indem zur verbesserten Lötbarkeit niedrigerenergetische Stellen auf der Oberfläche unter Verwendung von Wärmeaktivierung in hochenergetische Oberflächen umgewandelt werden.
20

- Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, daß metallische Oberflächen durch Auftragen eines filmbildenden Gemisches auf die metallische Oberfläche unter Bildung eines Schutzfilms geschützt werden können und die Lötbarkeit verbessert werden kann. Das Gemisch umfaßt ein Dicarbonsäure-Flußmittel und ein ausgewähltes Schutzmaterial, das mit der Dicarbonsäure verhältnismäßig reaktionsunfähig ist und das einen Film mit der Dicarbonsäure bildet, der,
25 wenn er anschließend Löttemperatur ausgesetzt wird, sich so verändert, daß er das Dicarbonsäure-Flußmittel freisetzt. Vor dem Lötschritt schützt der Film die metallische Oberfläche vor Verunreinigung und setzt das Flußmittel frei, wenn er der Löttemperatur ausgesetzt wird, wodurch er die
30 Lötbarkeit der metallischen Oberfläche verbessert.
35



Insbesondere stellt die Erfindung ein Verfahren zum Schutz und zur Verbesserung der Lötbarkeit einer metallischen Oberfläche entsprechend Anspruch 1 bereit und eine Lösung zum Auftragen auf eine metallische Oberfläche gemäß
5 Anspruch 6, um Schutz der metallischen Oberfläche zu bieten. Die abhängigen Ansprüche sind bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung.

Als ein Kennzeichen der vorliegenden Erfindung ist das
10 Gemisch eine Lösung, in der das Schutzmaterial das Dicarbonsäure-Flußmittel in einem passenden Lösungsmittel gelöst sind. Die Lösung wird durch Sprühen oder Eintauchen aufgetragen, wobei sich unter Verdampfen des Lösungsmittels der Film bildet. Der sich ergebende Film haftet an der metallischen Oberfläche und verhindert Verunreinigung, während er
15 gleichzeitig als Flußmittel zur Erhöhung der Energie von niederenergetischen Oberflächenbereichen wirkt, sobald er Wärme-aktiviert ist. Als Folge davon stellt der vorliegende Schutzfilm und das Verfahren zu dessen Bildung eine verbesserte Oberflächenbehandlung für metallische Oberflächen bereit,
20 die optimalen Schutz der Oberflächen und Verbesserung der Lötbarkeit bietet.

Zusätzliche Kennzeichen und damit verbundene Vorteile
25 der vorliegenden Erfindung werden besser verstanden, wenn sie in Verbindung mit der folgenden detaillierten Beschreibung der Erfindung betrachtet werden.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM

30 Die vorliegende Erfindung findet zum Schutz und zur Verbesserung der Lötbarkeit einer Vielzahl metallischer Oberflächen breite Anwendbarkeit. Die Erfindung ist besonders gut geeignet zur Behandlung der Kupferoberflächen, die
35 man in elektronischen Schaltplatten und -Zusammenstellungen findet. Die vorliegende Erfindung ist auch zur Behandlung anderer metallischer Oberflächen wie Stahl, Aluminium oder



jeglicher metallischer Oberfläche nützlich, die durch Löten verbunden werden müssen.

Die vorliegende Erfindung kann auch mit einer breiten
5 Vielfalt von Lötmitteltypen verwendet werden. Obwohl Blei- und Bleilegierungs-Lötmittel der bevorzugte Lötmitteltyp sind, findet der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellte Film Verwendung in der Behandlung von Metalloberflächen vor dem Löten, bei dem jegliches andere gut bekannte
10 Lötmittelmateriale verwendet werden kann.

Die Filme oder Beschichtungen der vorliegenden Erfindung werden als ein Gemisch auf die Metalloberfläche aufgetragen. Das Gemisch schließt ein Schutzmaterial und ein Di-
15 carbonsäure-Flußmittel ein. Das Dicarbonsäure-Flußmittel muß eine Dicarbonsäure oder ein Derivat davon sein. Geeignete Dicarbonsäuren schließen Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure, ihre Alkylderivate und ihre aromatischen Derivate ein.

20

Außerdem können Abietinsäuren als Monocarbonsäure-Flußmittel verwendet werden.

Es ist vorteilhaft, ein solches Dicarbonsäure-Flußmit-
25 tel zu verwenden, das, wenn es Löttemperaturen ausgesetzt wird, flüchtige Nebenprodukte bildet, die keinen Rückstand auf der metallischen Oberfläche hinterlassen. Somit ist gemäß der vorliegenden Erfindung kein Reinigungsschritt nach dem Löten erforderlich. Dieses Kennzeichen der vorliegenden
30 Erfindung ist besonders bedeutsam, da eine solche Reinigung zur Entfernung von Colophonium-Flußmittel, wie im Stand der Technik praktiziert, typischerweise Chlorfluorkohlenstoff-Materialien verwendet, die eine unerwünschte Einwirkung auf die Umwelt haben. Das Schutzmaterial ist mit dem Dicarbonsäure-Flußmittel und der zu löten Metalloberfläche im
35 wesentlichen reaktionsunfähig und vermag in Gegenwart des Flußmittels den Film zu bilden, der gemäß der vorliegenden



Erfindung die metallische Oberfläche vor Verunreinigung schützt. Außerdem muß das Schutzmittel, wenn es Löttemperaturen ausgesetzt wird, zum Beispiel zwischen 500 °C und 700 °F (260 bis 371 °C), seine Form derartig ändern, daß das Flußmittel freigesetzt wird. Somit aktiviert die Wärme bei der Löttemperatur den Film dazu, das Flußmittel freizusetzen, was die Lötbarkeit der metallischen Oberfläche verbessert. Ohne die vorliegende Erfindung auf eine bestimmte Wirkungstheorie festzulegen, glaubt man, daß es wahrscheinlich ist, daß das Schutzmittel schmilzt, obwohl andere Veränderungsformen möglich sind. Das besondere Schutzmaterial ist so gewählt, daß es mit der bestimmten verwendeten Dicarbonsäure und der bestimmten verwendeten Löttemperatur kompatibel ist. Geeignete Schutzmaterialien schließen ein, sind aber nicht begrenzt auf:

Cellulose-Derivate, Vinyl-Copolymere, insbesondere Vinylchlorid-Copolymere alleine oder in Kombination mit Vinylacetat oder Vinylalkohol; Acryl-Copolymere; Polyetherglycole; und thermoplastische Elastomere wie Styrolbutadien.

Geeignete Cellulose-Derivat-Schutzmaterialien schließen ein:

Cellulose; Cellulose-Ester, wie Celluloseacetat, Cellulosenitrat, Celluloseacetatbutyrat, Celluloseacetatpropionat usw.; Cellulose-Ether, wie Ethylcellulose, Methylcellulose, Carboxymethylcellulose usw.; und andere ähnliche Cellulose-Derivate.

Vorzugsweise ist die Cellulose teilweise, aber nicht vollständig verestert. Da das Schutzmaterial die zu lötende Oberfläche vor Verunreinigungen schützt, ist vor dem Löten kein Reinigungsschritt erforderlich und der Gebrauch unerwünschter Chemikalien wird somit vermieden.



Das genaue Verhältnis von Flußmittel zu Schutzmaterial wird von der besonderen Anwendung abhängen. Wo es erwünscht ist, erhöhte Flußwirkung oder Zunahme der Energie von niedrigerenergetischen Oberflächenstellen zu bieten, sollte die
5 Menge des Flußmittels erhöht werden. Mengenzunahmen des Flußmittels tragen jedoch dazu bei, die Haftung des Films an dem metallischen Substrat zu verringern. Demgemäß ist es bevorzugt, die Menge des Flußmittels auf ein so niedriges Niveau wie möglich zu senken, um die gewünschte Verbesserung der Lötbarkeit zu erzielen, während noch sichergestellt ist, daß Haftung des Films oder der Beschichtung an der metallischen Oberfläche maximiert wird. Für ein Gemisch, das Adipinsäure und Celluloseacetatbutyrat umfaßt, fand man, daß ein bevorzugtes Gewichtsverhältnis von
10 Schutzmaterial zu Flußmittel etwa 1:1 beträgt.

Das vorstehend beschriebene Gemisch kann auf die metallische Oberfläche auf verschiedene Arten aufgetragen werden. Vorzugsweise wird das Schutzmaterial in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst. Geeignete Lösungsmittel für ein
20 Cellulose-Derivat sind Aceton, Methylethylketon, andere Keton-Lösungsmittel oder Tetrahydrofuran. Desgleichen ist das Flußmittel in einem passenden Lösungsmittel, wie Methanol, Isopropanol oder Tetrahydrofuran getrennt gelöst.
25 Die zwei sich ergebenden Lösungen werden dann zusammengegeben, um eine Beschichtungslösung zu bilden, in dem der erforderliche Verhältnisbereich von Schutzmaterial und Flußmittel geboten ist. Alternativ dazu können das Flußmittel und das Schutzmaterial in vorbestimmten Mengen in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst werden.
30

Eine bevorzugte Beschichtungslösung wird durch Lösen des Schutzmaterials in einem geeigneten Lösungsmittel zur
35 Bildung einer Schutzmateriallösung und Lösen der Dicarbonsäure in einem geeigneten Lösungsmittel zur Bereitstellung einer Flußmittellösung hergestellt. Diese beiden Lösungen



werden dann zur Bildung des endgültigen Gemisches in gleichen Anteilen zusammengemischt, die vorzugsweise vor Gebrauch mehrere Stunden lang - typischerweise etwa vierundzwanzig Stunden - bei Zimmertemperatur gelagert wird. Diese Lagerungszeit kann verkürzt werden, wenn die Lagerungstemperatur leicht erhöht wird. Es ist jedoch bevorzugt, das Gemisch bei Zimmertemperatur zu lagern, um vollständige Mischung der Lösungen zu ermöglichen. Das Gemisch kann nach Bedarf mit einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch verdünnt werden, um die gewünschte Viskosität zur Anwendung des Gemisches zu erhalten, etwa durch Eintauchen des Substrats, das die metallische Oberfläche enthält, in die Lösung zur Bildung einer Beschichtung von guter Qualität.

15

Nach der Standzeit kann die Lösung durch Sprühen oder Streichen auf die Metalloberfläche aufgetragen werden, oder die Oberfläche kann in die Lösung getaucht werden. Bei einem Tauchvorgang werden sowohl die Struktur, die die metallische Oberfläche trägt, als auch die metallische Oberfläche selbst beschichtet. Auftragen der Lösung auf die Oberfläche im Siebdruckverfahren ist ebenfalls möglich. Die Lösung trocknet rasch und führt zu einem widerstandsfähigen und gut haftenden dünnen Film. Die Lösung hat eine unbestimmte Lagerfähigkeit, und eine Probe wurde ohne Wirksamkeitsverlust eineinhalb Jahre lang gelagert.

Um die Haftung des Films an der metallischen Oberfläche zu verstärken, fand man heraus, daß Erwärmen des Films auf Temperaturen zwischen 120 °C und 150 °C zu einem stärker haftenden Film mit verbessertem Aussehen führte. Andere Verfahren zum Erreichen dieses verbesserten Haftens und Aussehens des Films schließen heißes Sprühen der Lösung bei Temperaturen zwischen 120 °C und 150 °C und/oder Vorheizen der metallischen Oberfläche in diesem Temperaturbereich ein.



- Die Dicke der gemäß der vorliegenden Erfindung gebildeten Beschichtung hängt von dem speziellen verwendeten Flußmittel und Schutzmaterial und ihren relativen Anteilen in der Beschichtungslösung, als auch von dem speziellen zum
- 5 Auftragen der Beschichtung verwendeten Verfahren und der speziellen Lötmittelschmelztechnik ab. Die Beschichtung muß von ausreichender Dicke sein, um eine passende Menge von Adipinsäure zu bieten, die bei Löttemperaturen freigesetzt wird, so daß die Lötbarkeit verbessert wird. Außerdem muß
- 10 die Beschichtung ausreichend dick sein, um eine Barriere gegen Verunreinigungen zu bilden. Wenn die Beschichtung zu dick ist, kann das Schutzmaterial andererseits verschmoren oder Verunreinigungen hervorrufen, wenn es Löttemperaturen ausgesetzt wird. Die bevorzugte Dicke kann durch Experimentieren leicht ermittelt werden. Für die Ausführungsform der
- 15 vorliegenden Erfindung, beschrieben in dem Beispiel hierin, lag die bevorzugte Dicke im Bereich von etwa 0,4 bis 1,2 mil (0,001 bis 0,003 cm).
- 20 Ein anderes Verfahren zur Herstellung des Gemisches, das auf die metallische Oberfläche aufgetragen werden soll, bezieht Schmelzen des Schutzmaterials und Flußmittels im geeigneten Gewichtsverhältnis ein, um eine Flüssigkeit von geeigneter Zusammensetzung zu bilden. Die Flüssigkeit wird
- 25 gekühlt, und der sich ergebende Feststoff wird in einem passenden Lösungsmittel, wie Aceton oder Methylethylketon, gelöst. Man läßt die sich ergebende Lösung einige Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen, bevor sie nach einem der vorher erwähnten Verfahren auf die metallische Oberfläche
- 30 aufgetragen wird. Die Konzentration des Schutzmaterials und des Flußmittels in dem Lösungsmittel kann, in Abhängigkeit von dem verwendeten Auftragverfahren, wie Sprühen, Streichen, Eintauchen usw., weitreichend variiert werden. Vorzugsweise sollten die Konzentration des Schutzmaterials
- 35 und des Flußmittels in dem Lösungsmittel zusammen unter etwa 70 % liegen. Höhere Konzentrationen führen dazu, daß



die Lösung übermäßig viskos und schwer aufzutragen wird,
sogar bei dünnen Beschichtungen.

Die Beschichtung der vorliegenden Erfindung wird vor-
zugsweise so bald wie möglich nach Bildung der metallischen
Oberfläche auf die metallische Oberfläche aufgetragen, um
jede mögliche Verunreinigung der Oberfläche zu verhindern.

Wenn gewünscht, kann die Beschichtung nach Auftragen
erweicht werden, indem man sie mit einem geeigneten Lö-
sungsmittel behandelt, wie einem Halogenkohlenstoff oder
einem Keton, wie Aceton. Die erweichte Beschichtung ist
klebrig und eignet sich besonders zur Herstellung elektro-
nischer Schaltplatten, um die verschiedenen elektronischen
Teile vor dem Löten auf die Platte zu kleben, wo es erw-
ünscht ist. Der Film sollte mit den zusätzlichen Lösungs-
mitteln nur solange behandelt werden, wie es dauert, um die
Oberfläche weich und klebrig zu machen. Übermäßig langes
Einwirkenlassen von Lösungsmitteln auf den Film kann den
Film verderben.

Ein praktisches Beispiel der vorliegenden Erfindung ist
folgendermaßen:

BEISPIEL

Drei Gemische wurden gemäß der vorliegenden Erfindung
hergestellt, wobei als Schutzmaterial Celluloseacetatbuty-
rat (CAB) von der folgenden Zusammensetzung verwendet
wurde:

	<u>Probe</u>	<u>Schutzmittelzusammensetzung</u>
35	A	28-31% Acetyl, 16-19% Butyryl
	B	2-3% Acetyl, 50% Butyryl
	C	28-31% Acetyl, 16-19% Butyryl



Probe A umfaßt Eastman 171-15S, bezogen von Eastman Kodak in Rochester, New York, und die vorstehend genannte Zusammensetzung ist die vom Hersteller angegebene. Probe B umfaßte ein von einem chemischen Umpacker bezogenes Material, das nicht mehr im Handel erhältlich ist, und die vorstehend angegebene Zusammensetzung wurde durch Fourier-Transform-Infrarotspektrometrie ermittelt. Probe C umfaßte Eastman 171-2, bezogen von Eastman Kodak, aber nicht mehr erhältlich; und die vorstehend genannte Zusammensetzung ist die vom Hersteller angegebene.

Zubereitung #1 wurde aus Lösung A hergestellt, die 25 Gramm von Probe A in 250 ml Tetrahydrofuran (THF) umfaßte, und Lösung B, die 25 Gramm Adipinsäure in 250 ml THF umfaßte. Die Lösungen A und B wurden, auf das Volumen bezogen, 1:1 gemischt und mit ausreichend THF verdünnt, um die gewünschte Viskosität zum Eintauchen der Testteile und zum Erhalt einer guten Beschichtung zu erhalten. (Die Qualität der Beschichtung kann durch visuelle Beobachtung ermittelt werden.)

Zubereitung #2 wurde anfangs aus Lösung A hergestellt, die 50 Gewichtsprozent Probe B in Aceton umfaßte, und Lösung B, die 50 Gewichtsprozent Adipinsäure in Isopropanol umfaßte. Die Lösungen A und B wurden auf das Volumen bezogen 1:1 gemischt und mit einer ausreichenden Menge einer 50/50-Mischung von Aceton und Isopropanol verdünnt, um eine gute Beschichtungszubereitung zu bilden. Als Versuche gemacht wurden, dieses Experiment zu wiederholen, fand man, daß es notwendig war, eine 50/50-Mischung von Aceton und Isopropanol zum Lösen der Adipinsäure zu verwenden.

Zubereitung #3 wurde anfangs aus Lösung A hergestellt, die 25 Gramm von Probe C in 250 ml Aceton umfaßte, und Lösung B, die 25 Gramm Adipinsäure in Isopropanol umfaßte.



Die Lösungen A und B wurden, auf das Volumen bezogen, 1:1 gemischt und mit einer ausreichenden Menge einer 50/50-Mischung von Aceton und Isopropanol verdünnt, um eine gute Beschichtungszubereitung zu bilden. Als Versuche unternommen wurden, diese Experimente zu wiederholen, fand man, daß es notwendig war, eine 50/50-Mischung von Aceton und Isopropanol zum Lösen der Adipinsäure zu verwenden.

Alternativ dazu können die vorstehend vermerkten Zubereitungen durch Zusetzen gleicher Gewichte von Adipinsäure und Celluloseacetatbutyrat zu einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch hergestellt werden, das beide Materialien zu lösen vermag, um eine Lösung zu bilden, die genügend Feststoffgehalt hat, wie 8 - 16 Prozent, um eine gute Beschichtung zu bilden.

Gedruckte Test-Verdrahtungsplatten und Drähte wurden mit den Zubereitungen #1, 2 oder 3 tauchbeschichtet. Zur Kontrolle wurden eine gedruckte Verdrahtungsplatte und eine Anzahl von Drähten mit Lötmedium tauchbeschichtet. Die gedruckten Verdrahtungsplatten umfaßten Epoxy/Glas oder Polyimid/Glas, und die Drähte umfaßten Kupfer oder Kovar.

Jede der Testplatten und -drähte und ihre entsprechenden Kontrollen wurden der folgenden Reihe von Tests unterzogen:

a. Erster Benetzungsgleichgewicht-Lötbarkeitstest an Proben, wie angeliefert.

30

b. dreimonatige Lagerung unter Umgebungsbedingungen (Umgeb. Bed.).

c. Zweiter Benetzungsgleichgewicht-Lötbarkeitstest;

35



d. Beschleunigte Alterung eines zweiten Satzes von Testproben durch Einwirkenlassen von 40 ± 2 °C und 90 - 95 % relative Feuchtigkeit für 240 Stunden;

5 e. Dritter Benetzungsgleichgewicht-Lötbarkeitstest;

f. Vorrichtung, hergestellt aus Proben der vorstehenden "b"- und "d"-Lagerungsbedingungen;

10 g. Vorrichtung, getestet auf Einbrennen gemäß MIL-STD-202 (Military Standard, Test Methods for Electronics and Electrical Components), Methode 108 (300 Stunden bei 125 °C mit angelegter Spannung)

15 h. Mikroschnitte der Lötverbindungen.

Der Benetzungsgleichgewicht-Lötbarkeitstest wurde folgendermaßen durchgeführt. Eine Testprobe wurde mit einer Kraftmessvorrichtung ausgerüstet und in geschmolzenes Löt-
20 mittel getaucht. Änderungen in der Kraft (gemessen als Gewichtsänderungen) an der Probe zeigten die Lötbarkeit an (Gewichts- oder Kraftzunahme durch das Benetzen) oder Unlötbarkeit (Gewichts- oder Kraftabnahme durch Auftrieb). Die Zeitspanne, in der diese Änderungen auftraten, gewähr-
25 ten ebenfalls relative Messungen der Lötbarkeit, wie nachstehend genauer diskutiert.

Ein Zinn-Blei-Lötmittel, wie im Handel erhältliches Sn-60, 62 oder 63 wurde gemäß der Federal Specification, QQ-S-
30 571 (Solder, Tin Alloy, Tin Lead Alloy, Lead Alloy) verwendet.

Die Vorrichtung, auf die sich Punkt "f" vorstehend bezieht, wurde folgendermaßen hergestellt. Lötmittel-
35 beschichtete Drähte wurden auf Kontaktflecken auf gedruckten Verdrahtungsplatten angebracht, die mit Lötmittel belegt und geschmolzen waren. Die Drähte wurden unter Verwen-



5 dung eines 600 °F (316 °C)-Kolbens, der ungefähr 5 Sekunden
lang angewendet wurde, handgelötet [erneut verflüssigt].
Der Kolben wurde entfernt, und die Verbindung zwischen dem
Draht und der Platte wurde ungestört abgekühlt. Für die
Kontrollproben wurde vor dem Schmelzen (reflow) eine kleine
Menge Alpha 611-Flußmittel durch Streichen auf den Verbindungs-
bereich aufgetragen. Alpha 611-Flußmittel ist ein mild
aktiviertes Colophonium-(RMA)-Typ-Flußmittel und wurde ge-
mäß MIL-F-14256 [Military Specification, Flux, Soldering,
Liquid (Rosin Base)] verwendet.

15 Die Lötbarkeitstest-Ergebnisse sind in Tabelle I darge-
stellt. Die Zeitkonstante, ausgedrückt in Sekunden, zeigt
an, wie schnell das Lötmedium die getestete Oberfläche be-
netzt. Je kleiner die Zahl, desto besser war die
Flußmittelwirkung und desto schneller geschah das Benetzen.
Die Nullzeit, ausgedrückt in Sekunden, zeigt an, wieviel
Zeit es den getesteten Teil kostete, neutralen Auftrieb zu
erreichen. In anderen Worten wurde der Auftrieb des
eingetauchten Teils durch die Benetzungswirkung zwischen
geschmolzenem Lötmedium und dem Teil aufgehoben. Zusätzlich
liegt das Lötmedium senkrecht zur Oberfläche des Teils.
Nichtbenetzung tritt auf, wenn der Winkel zwischen dem Teil
und dem Lötmedium stumpf bleibt und der Teil im Lötmedium
schwimmfähig bleibt. Positive Benetzung tritt auf, wenn ein
spitzer Winkel zwischen dem Teil und dem Lötmedium gebildet
wird, der den Teil berührt. Außerdem wurde die
Schwimmfähigkeit des Teils vollständig überwunden und das
Lötmedium zieht tatsächlich an dem Teil. Je kleiner die
Nullzeit-Zahl, desto lötbarer ist der Teil. Die Zeit bis
zur maximalen Kraft ausgedrückt in Sekunden, zeigt an, wie
lange das Lötmedium brauchte, den Teil vollständig zu be-
netzen und seine maximale Ziehkraft darauf auszuüben. Je
kleiner die Zahl, desto besser ist die Lötbarkeit. Die ma-
ximale Kraft, ausgedrückt in Milli-Newton, zeigt an, wie-
viel Kraft das Lötmedium auf den Teil auszuüben imstande



war. Teile, die lötharer sind, werden einen höheren Wert an maximaler Kraft erzeugen.

- In den Begriffen der Industriestandards ist der bedeut-
- 5 samste Punkt der Ergebnisse die Nullzeit-Zahl. MIL-STD-883 (Military Standard, Test Methods and Procedures for Microelectronics), Verfahren 2022.2, vom 29. Mai 1987, legt dar, daß, um diesen Standardtest zu bestehen, die Nullzeit kleiner als 0,59 Sekunden sein muß. Wie in Tabelle I ge-
- 10 zeigt, bestanden alle Tests an den Teilen wie angeliefert und unter Umgebungslagerungsbedingungen. Alle beschleunigt gealterten Teile bestanden nicht, und von den beschleunigt gealterten Teilen versagten nur 7 % der getesteten Kontrollteile, während 100 % der Beschichtung-#1-, 58 % der
- 15 Beschichtung-#2- und 100 % der Beschichtung-#3-Teile die Anforderungen der Nullzeit verfehlten. Wegen der Tatsache, daß alle drei Beschichtungen geradeso viel leisteten wie die getesteten RMA-Flußmittel-Kontrollteile während der Wie-angeliefert- und Umgebungslagerungsbedingungen, muß das
- 20 Verfahren zur beschleunigten Alterung die Beschichtungen der vorliegenden Erfindung in gewissem Maß beeinflußt haben.



Tabelle I: Ergebnisse Lötbarkeitstest

	Zeitkonstante (sec)	Null-Zeit (sec)	Zeit bis zur Maximalkraft (sec)	Maximalkraft (mN)
Kontrolle wie angeliefert Umgebungsbeding- beschleun.Altern	0,219 ± 0,0237 0,323 ± 0,0459 0,369 ± 0,0925	0,372 ± 0,0236 0,455 ± 0,0363 0,507 ± 0,0479	0,850 ± 0,0577 1,03 ± 0,149 1,39 ± 0,186	0,9875 ± 0,07680 1,048 ± 0,06300 0,9507 ± 0,1200
Beschichtung #1 wie angeliefert Umgebungsbeding- beschleun.Altern	0,139 ± 0,0301 0,205 ± 0,0453 0,549 ± 0,323	0,375 ± 0,0191 0,465 ± 0,0362 1,63 ± 1,52	0,750 ± 0,129 1,02 ± 0,178 1,66 ± 0,645	1,070 ± 0,1283 1,104 ± 0,07760 0,5386 ± 0,6135
Beschichtung #2 wie angeliefert Umgebungsbeding- beschleun.Altern	0,140 ± 0,0331 0,232 ± 0,0497 0,246 ± 0,542	0,497 ± 0,0695 0,456 ± 0,0425 0,597 ± 0,0837	0,850 ± 0,0577 0,921 ± 0,131 1,17 ± 0,181	1,137 ± 0,04650 1,109 ± 0,08240 1,028 ± 0,1044
Beschichtung #3 wie angeliefert Umgebungsbeding- beschleun.Altern	0,220 ± 0,133 0,245 ± 0,0525 0,373 ± 0,0724	0,400 ± 0,0140 0,442 ± 0,0520 0,680 ± 0,0745	0,875 ± 0,0500 0,900 ± 0,0471 1,36 ± 0,241	1,145 ± 0,07900 1,091 ± 0,08960 0,9920 ± 0,1858



Zusätzlich zur Testung des Benetzungsgleichgewichts wurden alle dem Einbrennen unterzogenen Zusammenstellungen zur Prüfung der Verbindungsbildung über die Lötverbindungen mikrogesehnitten. Die Prüfungen richteten sich auf gebil-

5 dete Kontaktwinkel und die Gegenwart oder das Fehlen von Lücken und /oder Nichtbenetzung. Alle Kontaktwinkel waren sehr klein, wobei die meisten Verbindungen zwischen 5 und 20 Grad maßen. Diese kleinen Kontaktwinkel zeigen hervorragende Benetzung des Teils durch das Lötmedium an. Einige

10 Lücken wurden über alle Teile hinweg festgestellt. Typischerweise würde eine von 12 Verbindungen eine sehr kleine Lücke von etwa 1-2 Mikrometer im Durchmesser zeigen. Es gab keinen Hinweis für Nichtbenetzung auf irgendeinem der Mikroschnitte.

15

Nach dem Lötbarkeitstest wurde die Dicke der Beschichtungen gemäß der vorliegenden Erfindung mit Noniusschublehren gemessen und als im Bereich von 0,4 bis 1,2 mil (0,001 bis 0,003 cm) liegend ermittelt.

20

Wie aus den vorstehend beschriebenen Ergebnissen zu ersehen, waren Testproben, die die Beschichtungen #1, #2 oder #3 entsprechend der vorliegenden Erfindung aufweisen, im allgemeinen lötbarer als die Kontrolle. Der Film gemäß der

25 vorliegenden Erfindung schützt die lötbare Oberfläche während der Lagerung und wirkt als ein Lötflußmittel während des Bildungsvorganges der Lötverbindung, um dadurch die Lötbarkeit der Oberfläche, die lötet wird, zu verbessern. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist außerdem weder Reinigung vor dem Löten noch Reinigung nach dem Löten erforderlich, und die Verwendung von Lösungsmitteln mit negativer Auswirkung auf die Umwelt wird daher vermieden.

30

Die vorliegende Erfindung hat breite Anwendbarkeit auf

35 jegliche Situation, die das Verbinden zweier metallischer Oberflächen durch Löten erfordert, - einschließlich, aber nicht darauf beschränkt - die Herstellung gedruckter Schal-



- tungsplatten und das Verbinden von Rohren und Rinnen . Die vorliegende Erfindung ist insbesondere zur Verwendung in automatisierten Produktionsablaufverfahren gut geeignet, die Lötbäder oder Stangenlöten (bar soldering) verwenden.
- 5 Die Erfindung kann beim Löten elektronischer Schaltplatten und anderer Situationen, wo viele Lötverbindungen gleichzeitig gelötet werden müssen, vorteilhaft verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ist auch zum Löten oberflächenmontierter Bestandteile besonders gut geeignet, bei denen
- 10 es normalerweise wegen der Nachbarschaft zur Oberfläche oder zum Substrat schwierig ist, die zu lötfende Oberfläche zu reinigen und zu prüfen.



Ansprüche

1. Verfahren zum Schutz und zur Verbesserung der Lötbarkeit einer metallischen Oberfläche, das die Schritte umfaßt:
 - a) Zur-Verfügungstellen eines Gemisches eines Flußmittels aus einer unsubstituierten oder Alkyl-substituierten aliphatischen Dicarbonsäure und eines gewählten Schutzmaterials, das mit der Dicarbonsäure verhältnismäßig reaktionsunfähig ist und das einen Film mit der Dicarbonsäure bildet, der sich bei einer gewählten Löttemperatur im Bereich von 260 bis 371 °C so verändert, daß die Dicarbonsäure freigesetzt wird, wobei
das gewählte Schutzmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus einem Celluloseester, einem Vinylchlorid-Copolymer, einem Acryl-Copolymer und einem Polyetherglycol; und
 - b) Erzeugen eines Films aus dem Gemisch auf der metallischen Oberfläche, wobei der Film Schutz der metallischen Oberfläche vor Verunreinigung während Lagerung vor einem Lötvorgang bietet, und bei nachfolgendem Einwirkenlassen der gewählten Löttemperatur das Flußmittel freisetzt, wodurch die Lötbarkeit der metallischen Oberfläche verbessert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Dicarbonsäure-Flußmittel ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und ihren Alkyl-Derivaten.



3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch hergestellt wird durch die Schritte:
- 15 a) Lösen des Schutzmaterials in einem ersten gewählten Lösungsmittel zur Bildung einer Schutzmateriallösung;
- b) Lösen des Flußmittels in einem zweiten gewählten Lösungsmittel zur Bildung einer Flußmittellösung; und
- 10 c) Mischen der Schutzmateriallösung mit der Flußmittellösung, um das Gemisch bereitzustellen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gemisch hergestellt wird durch die Schritte:
- 15 a) Erhitzen des Schutzmaterials und des Flußmittels auf eine Temperatur, die ausreicht, das Schutzmaterial und das Flußmittel zu schmelzen und ein flüssiges Gemisch zu bilden;
- 20 b) Kühlen des flüssigen Gemisches auf Raumtemperatur zur Bildung eines verfestigten Gemisches und Lösen des verfestigten Gemisches in einem geeigneten Lösungsmittel.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1 einschließlich des zusätzlichen Schrittes, daß der Film zur Verbesserung der Haftung des Films auf dem metallischen Substrat auf eine Temperatur zwischen 120 °C und 150 °C erhitzt wird.
- 30 6. Lösung zum Auftragen auf eine metallische Oberfläche, um während der Lagerung vor dem Löten Schutz der metallischen Oberfläche vor Verunreinigung und verbesserte Lötbarkeit der metallischen Oberfläche zu bieten, wobei die Lösung umfaßt:
- 35



- ein Gemisch eines Flußmittels aus einer unsubstituierten oder Alkyl-substituierten aliphatischen Dicarbonsäure und eines gewählten Schutzmaterials, das mit der Dicarbonsäure nicht reaktionsfähig ist, und das mit der Dicarbonsäure einen Film bildet, der sich, wenn er einer gewählten Löttemperatur im Bereich von 260 bis 371 °C ausgesetzt wird, so verändert, daß er die Dicarbonsäure freisetzt, wobei
- das gewählte Schutzmaterial ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Celluloseester, einem Vinylchlorid-Copolymer, einem Acryl-Copolymer und einem Polyetherglycol.
7. Lösung nach Anspruch 6, wobei das Flußmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Adipinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Glutarsäure und ihren Alkyl-Derivaten.